Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Brucinsulfonsäure I und deren Betain

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Konrad Hoheisel

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 1936
Tag der Promotion: 22. Februar 1937

Jena 1936

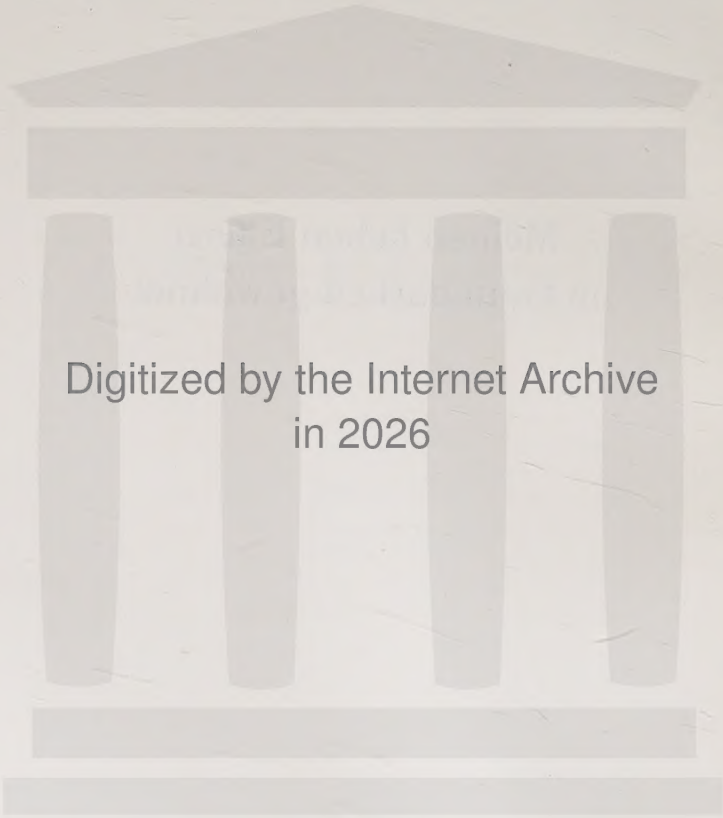
Universitäts-Buchdruckerei Gustav Neuenhahn, Jena

829

Referenten: Prof. Dr. Leuchs
Prof. Dr. Günther

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

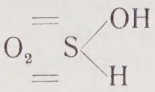

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0132

Ein in der Praxis des Alkaloidchemikers erfolgreicher und daher häufig angewandter Weg zur Aufklärung der Konstitution von Alkaloiden beruht auf der Oxydation und auf der Reduktion dieser Körper beziehungsweise ihrer Derivate. Auch beim Brucin, dem Dimethoxyderivat des Strychnins, hat diese Methode glänzende Erfolge gezeitigt. Die Erforschung der beiden Alkaloide bewegt sich wegen ihrer Ähnlichkeit im Molekülbau fast auf denselben Bahnen. Unter anderen machte H. Leuchs bei seinen Untersuchungen die Feststellung, daß nach der Oxydation von Strychnin mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung beim Einleiten von Schwefeldioxyd farblose Kristalle ausfielen. Hiermit war der Anstoß für die große Anzahl Arbeiten gegeben, die sich mit dem Verhalten des Strychnins und des Brucins gegenüber diesen Reagentien befaßten. Schwefeldioxyd, das zur Beseitigung des Braunsteins dienen sollte, war unter Mitwirkung von Mangandioxyd mit dem Brucinmolekül selbst in Reaktion getreten unter Bildung von Sulfonsäuren [1]). Bei beiden Alkaloiden entsteht in guter Ausbeute ein Gemisch von Isomeren ihrer Sulfonsäuren. Beim Strychnin sind drei isomere Säuren (I—III) und ein Hydrat (Säure IV) festgestellt worden [2]), von denen das letzte auch erhalten werden konnte, indem man Strychninsulfonsäure III mit eiskalter 14-n Salpetersäure oxydierte und das entstandene Oxydationsprodukt von der Summenformel $C_{21}H_{24}O_7N_2S$ katalytisch reduzierte [3]). Beim Brucin wurden nach der Sulfonierung ursprünglich vier Isomere (die Brucinsulfonsäuren I—IV) isoliert [4]). Der Mechanismus dieser Reaktion wurde wie folgt erklärt [5]). Braunstein in Wasser reagiert mit Schwefeldioxyd nicht nur unter Bildung von Mangansulfat nach der Formel:

$$SO_2 + MnO_2 = MnSO_4$$

sondern es entsteht gleichzeitig Mangandithionat dadurch, daß aus zwei Molekülen schwefliger Säure in unsymmetrischer Form



1) H. Leuchs und W. Schneider: B. **41,** 4393 (1908).
2) H. Leuchs und W. Schneider: B. **42,** 2681 (1909) und H. Leuchs und J. Wutke: B. **45,** 3686 (1912).
3) H. Leuchs und A. Dornow: B. **66,** 1160 (1933).
4) H. Leuchs und W. Geiger: B. **42,** 3067 (1909) und B. 44, 3049.
5) H. Leuchs und W. Schneider: B. **41,** 4393 (1908).

die beiden direkt am Schwefel haftenden Wasserstoffatome wegoxydiert werden:

$$2\,H_2SO_3 + MnO_2 = MnS_2O_6 + 2\,H_2O$$

Die Entstehung der Brucinsulfonsäure wird auf eine analoge Reaktion zurückgeführt, bei der schweflige Säure auf ein leicht oxydierbares Wasserstoffatom — beispielsweise auf das eines partiell hydrierten Ringes — unter Bildung von Sulfonsäuren einwirkt. Auf diese Art konnte die Existenz von vier Isomeren erklärt werden: man nahm an, daß in zwei Fällen sterische Isomerie vorlag und in zwei Fällen Strukturisomerie. Experimentelle Beweise über die Art der Isomerie ließen sich jedoch bisher nicht erbringen. Nach neueren Arbeiten von H. Leuchs [6]) steht fest, daß vier Isomere der Brucinsulfonsäure gar nicht existieren, sondern nur deren drei. Die vermeintliche Säure II stellt danach eine Molekülverbindung der Säure III mit der Säure IV dar. Die strittige Säure II konnte durch 80%igen Alkohol soweit in ihre Komponenten gespalten werden, daß 40% in Form der Säure IV isoliert werden konnten. Erhärtet wurde die Annahme, daß es sich um eine Molekülverbindung oder um Mischkristalle handelt, dadurch, daß es gelang, durch Mischung der Säuren III und IV im Verhältnis 1:1 Kristalle zu erhalten, die in Form und Drehung der Säure II glichen. Es galt nun die Stellung der SO_3H-Gruppe festzulegen. Zunächst war dabei an eine Substitution des Benzolkerns zu denken. Aus verschiedenen Gründen ist dies jedoch ausgeschlossen. Im Brucinmolekül sind nur zwei aromatische H-Atome vorhanden. Daher ist bei einer Benzolkernsubstitution die Existenz von drei isomeren Brucinsulfonsäuren nicht zu erklären. Ebenso sprechen die von H. Leuchs und Mitarbeiter [7]) dargestellten Substitutionsprodukte gegen diese Annahme. Den Verfassern ist es durch vorsichtige Behandlung von Strychninsulfonsäure I mit verdünnter Salpetersäure gelungen, eine Nitrostrychninsulfonsäure herzustellen; ferner konnte von ihnen eine Brom-nitro-sulfonsäure und eine Bromstrychninsulfonsäure dargestellt werden. H. Leuchs in Gemeinschaft mit K. Fricker [8]) beziehungsweise mit H. Zander [9]) gelang es ebenfalls, aromatische Nitroderivate der Brucinsulfonsäuren herzustellen. Ein weiterer und entscheidender Beweis dafür, daß die Sulfogruppe nicht an den Benzolkern getreten sein kann, wird dadurch erbracht, daß bei der Chromsäureoxydation der Sulfonsäure sowie ihrer Derivate

6) H. Leuchs: B. **67**, 1082 (1934).
7) H. Leuchs und P. Boll: B. **43**, 2362 (1910).
8) H. Leuchs und K. Fricker: B. **55**, 1245 (1922).
9) H. Leuchs und H. Zander: B. **56**, 502 (1923).

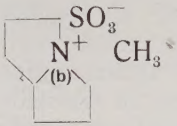
Körper entstehen, in denen die Sulfogruppe erhalten ist, bei denen der Benzolkern jedoch wegoxydiert ist. So werden die Brucinsulfonsäuren I und IV durch Chromsäure zur Säure $C_{16}H_{20}O_7N_2S$ oxydiert [10]) [11]). Bei der Brucinsulfonsäure I tritt als zweites Oxydationsprodukt die Säure $C_{17}H_{20}O_8N_2S$ auf [10]). Brucinsulfonsäure III gibt bei der Behandlung mit Chromsäure kein kristallisiertes Produkt [11]). Die Strychninsulfonsäure I läßt sich in Form ihres Amino-derivates glatt zu denselben Stoffen abbauen wie die Brucinsulfonsäure I, nämlich zur Hanßen-C_{16}-Säure und zur Wieland-C_{17}-Säure [10]).

J. Tafel stellte im Jahre 1898 Versuche an über das Verhalten von Brucin beziehungsweise von Brucinsäure gegen Jodmethyl [12]). Aus Brucin und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung stellte er das Natriumsalz der Brucinsäure dar. Dieses reagierte mit Jodmethyl unter Bildung von jodmethylbrucinsaurem Natrium. Führt man das Salz in die freie Säure über und kocht man ihre wäßrige Lösung, so bildet sich Brucinjodmethylat, aus dem durch Schütteln mit Silberoxyd Methylbrucin entsteht. Die Behandlung von Brucin mit Dimethylsulfat führten H. Leuchs und R. Anderson [13]) durch. Sie erhielten Brucindimethylsulfat, das durch Behandlung mit Natronlauge gleichfalls in Methylbrucin übergeführt wurde. Bei der Chromsäureoxydation des Methylbrucins erhielt W. Baur [14]) kein einheitliches Produkt. Er konnte u. a. das Methylbetain der Hanßen-C_{16}-Säure erhalten, das H. Wieland und W. Münster [15]) durch Methylierung der C_{16}-Säure mittels Diazomethans bzw. Methyljodids darstellen konnten. Ein weiteres Oxydationsprodukt konnte als Methylbetain der C_{17}-Säure identifiziert werden.

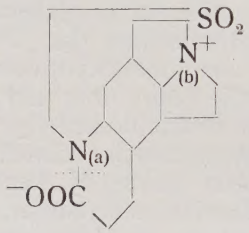
War in den bisher angeführten Fällen eine Betainbildung unter Beteiligung der Carboxylgruppe des aufgesprengten Lactamringes erfolgt, so gelang es mir, ein Methylbetain der Brucinsulfonsäure I darzustellen, bei dem die Betainbildung mit Hilfe der SO_3H-Gruppe erfolgt. Brucinsulfonsäure I ergab bei der Behandlung mit Jodmethyl einerseits und mit Dimethylsulfat andererseits Produkte, die nach Drehung und Analyse als vollkommen identisch betrachtet werden können. An und für sich wären vielleicht zwei Arten der Betainbildung möglich, nämlich

10) H. Leuchs und G. Schlempp: B. **65,** 1123 (1932).
11) H. Leuchs und A. Dornow: B. **66,** 1162 (1933).
12) J. Tafel: A. **304,** 42.
13) H. Leuchs und R. Anderson: B. **44,** 3047 (1911).
14) H. Leuchs und W. Baur: B. **65,** 1124 (1932).
15) H. Wieland und W. Münster: A. **480,** 46/47.

1. Die am $C_{(2)}$-Atom haftende Sulfogruppe könnte die eine Hälfte des Dipols bilden, während das $N_{(b)}$-Atom die andere Hälfte bildet:



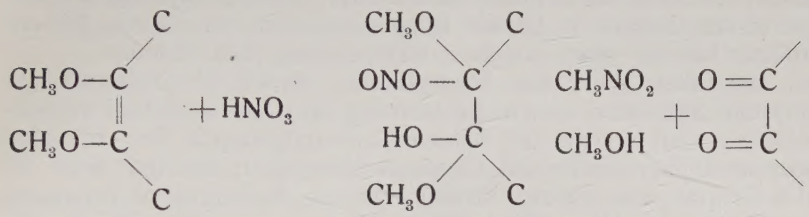
2. Den Dipol bilden die Gruppe COO− des geöffneten Lactamringes und das $N_{(b)}$-Atom:



In letzterem Falle müßte man dann eine Bindung vom $N_{(a)}$-Atom zum Schwefel der Sulfogruppe annehmen. Ein Körper dieser Struktur müßte mit Salzsäure lösliche Salze bilden. Dies ist jedoch nicht beobachtet worden. Es dürfte also Fall 2 als Annahme für die Art der Betainbildung fehl am Platze sein. Ein weiterer Beweis dafür, daß die Betainbildung mittels der SO_3H-Gruppe erfolgt sein muß und nicht durch die Carboxylgruppe des geöffneten Lactamringes, ergibt sich aus der Tatsache, daß der entstehende Körper in Natronlauge unlöslich ist; anderenfalls hätte sich ein lösliches Natriumsalz bilden müssen. Gleichzeitig ergibt sich aus der Unlöslichkeit des Körpers in Lauge, daß der Lactamring im vorliegenden Falle nicht geöffnet sein kann. Ich will an dieser Stelle gleich bemerken, daß die Beteiligung der Sulfonsäure-Gruppe an der Betainbildung keinen Rückschluß auf die Stellung dieser Gruppe innerhalb des Moleküls zuläßt, da es sich bei Betainen nicht um einen Ringschluß handelt, sondern um die Ausbildung eines Dipols.

Ließ man in der Kälte auf das Methylbetain der Brucinsulfonsäure I verdünnte Salpetersäure einwirken, so entstand ein Körper, der sich sehr leicht mit blutroter Farbe in Wasser löste. Bald jedoch schieden sich Kristalle in Form derber Würfel ab, die in Wasser fast unlöslich waren. Es ist anzunehmen, daß bei dieser Reaktion analog dem Verhalten von Brucinsulfonsäure I gegen

kalte verdünnte Salpetersäure [16]) ein Chinon nach folgender Formel entsteht:



Der zuerst entstandene leicht lösliche Körper dürfte eine Additionsverbindung von Salpetersäure mit dem Ausgangskörper sein. Bei der Lösung in Wasser tritt jedoch sofort Hydrolyse ein und das schwer lösliche Chinon fällt aus. Wenn bei der Reaktion von Brucinsulfonsäure I mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte sofort das Chinon entstand und keine Zwischenverbindung, so liegt das meines Erachtens daran, daß der basische Charakter des Brucins in seiner Sulfonsäure weitestgehend zurückgedrängt ist. Ein Beweis für die chinonartige Bindung im Endprodukt ergibt sich aus dem Verhalten der Substanz gegenüber schwefliger Säure. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßrige Suspension des Chinons tritt sofort Entfärbung ein, und es fällt ein Körper aus, der zwei Wasserstoffatome mehr enthält als der rote Ausgangskörper. Es hat also offensichtlich eine Reduktion des Chinons zu einem Hydrochinon stattgefunden. Das Betain des Chinons verhält sich also vollkommen analog dem Chinon der Brucinsulfonsäure I, das H. Leuchs und W. Geiger [16]) beschrieben haben. Läßt man auf obiges Hydrochinon Salpetersäure einwirken, so tritt wieder Rotfärbung auf; das Chinon hat sich also zurückgebildet. Um die Hydroxylgruppen zu indentifizieren, wurde das Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Es entstand ein Diacetylprodukt.

Läßt man auf das Methylbetain der Brucinsulfonsäure I statt in der Kälte bei 100° verdünnte Salpetersäure einwirken, so tritt zuerst die gleiche Rotfärbung wie in der Kälte auf. Bald jedoch hellt sich die Farbe mehr und mehr auf und nimmt einen gelben Ton an. Der aus der Lösung isolierte orangefarbene Körper stellt ein analoges Produkt zu den Körpern dar, die J. Tafel bei der Behandlung von Brucin [17]) und andererseits H. Leuchs in Gemein-

16) H. Leuchs und W. Geiger: B. **42,** 3073 (1909).
17) J. Tafel: A. **304,** 30.

schaft mit K. Fricker bei der Behandlung von Brucinsulfonsäure I [18]) mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme erhalten haben, nämlich das Methylbetain der Bidesmethyl-nitrobrucinhydrat-sulfonsäure I. Dieser Körper entsteht bereits als Nebenprodukt bei der oben erwähnten Darstellung des Chinons.

Behandelt man das Methylbetain dieses Nitrochinons mit Zinn und Salzsäure, so tritt Entfärbung ein. Dies ist darauf zurückzuführen, daß erstens die beiden Carbonylgruppen der chinoiden Gruppe in phenolische OH-Gruppen übergehen; zweitens wird die NO_2-Gruppe des gelben Nitrokörpers zur Aminogruppe reduziert, das Betain des Nitro-chinons ist also in ein solches des Aminohydrochinons übergeführt worden.

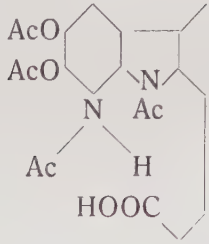
Bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Salpetersäure auf Brucinsulfonsäure I erhielten H. Leuchs und K. Fricker [19]) das Nitro-chinon dieser Säure. Mittels Zinns und Salzsäure ließ sich dieses leicht zum Aminohydrochinon reduzieren, welches wiederum nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus der eingeengten Lösung durch Äthylalkohol ausgefällt wurde. Die beiden genannten Forscher nahmen den Standpunkt ein, daß in der vorhandenen salzsauren Lösung durch den Alkohol gleichzeitig auch eine Veresterung der Carboxylgruppe des aufgesprengten Lactamringes erfolgt wäre. Die Analysenresultate in dieser Arbeit stammten von einem lufttrockenen bzw. von einem bei 100° im Vakuum getrockneten Präparat. Dieser Ansicht der Verfasser kann ich mich jedoch nicht anschließen. Bei meinen Untersuchungen ging ich zum Trocknen der Substanz über die Temperatur von 100° hinaus in den Bereich von 125—140°. Hierbei war nur äußerst schwer Gewichtskonstanz zu erreichen. Außerdem waren bei Parallelversuchen auch nicht immer die gleichen prozentmäßigen Feuchtigkeitsverluste festzustellen. Die Analysenresultate schwankten daher in weiten Grenzen. Wurde der mittels Alkohols gefällte Körper aus schwach mit Salzsäure versetztem Wasser umkristallisiert und dann nach Vieböck und Schwappach [20]) auf Äthoxylgruppen untersucht, so verlief dieser Versuch negativ. Sowohl auf Grund der beim Trocknen gemachten Erfahrungen als auch auf Grund der anderen Untersuchungsergebnisse nehme ich an, daß der strittige Körper nicht ein Ester des Amino-hydrochinonhydrochlorids der Brucinsulfonsäure ist, sondern das Hydrochlorid selbst, das allerdings 1 Molekül Kristallalkohol gebunden hält, der selbst bei den angewandten Temperaturen nur schwer zu entfernen ist.

18) H. Leuchs und K. Fricker: B. **55**, 1249 (1922).
19) H. Leuchs und K. Fricker: B. **55**, 1249 und 1251 (1922).
20) Vieböck und Schwappach: B. **63**, 2818 (1930).

Zur weiteren Darstellung des Amino-hydrochinons wurde nicht mehr das bisher gebräuchliche Verfahren der Reduktion mittels Zinns und Salzsäure angewandt, sondern Nitro-chinon wurde in Gegenwart von Platindioxyd als Katalysator nach Adams und Vorhees [21]) mittels Wasserstoffs in Amino-hydrochinon übergeführt. Diese Methode war nicht nur einfach, sondern sie hatte auch den Vorteil, bei fast theoretischer Ausbeute sehr reine Produkte zu liefern.

Um nun die durch Reduktion entstandenen Amino- bzw. Hydroxylgruppen nachzuweisen, wurde das Aminohydrochinon in Form seines Perchlorats mittels Essigsäureanhydrids acetyliert. Wider Erwarten erhielt man kein Triacetylprodukt, sondern ein Tetracetylderivat. Nimmt man als feststehend an, daß zwei Acetylgruppen durch Acetylierung der phenolischen OH-Gruppen verbraucht werden, so ergeben sich für die Stellung der beiden anderen CH_3CO-Gruppen drei Möglichkeiten:

Fall 1. In der NH_2-Gruppe wird nur ein Wasserstoffatom durch eine Acetylgruppe ersetzt. Die letzte CH_3CO-Gruppe tritt an die durch Spaltung des Lactamringes entstandene Aminogruppe:



(Ac = CH_3CO—)

Fall 2. Beide Wasserstoffatome der am Benzolkern haftenden Aminogruppe sind durch Acetylgruppen ersetzt.

Fall 3. Drei Acetylgruppen sind als solche im Molekül gebunden. Die vierte CH_3CO-Gruppe bildet in Form von Essigsäure ein essigsaures Salz.

Maßgebend für die Beurteilung dieser drei Fragen ist hauptsächlich das Verhalten des Körpers bei der Verseifung durch n-Natronlauge. Nimmt man an, daß Fall 1 zutrifft, so müßte man bei der Verseifung mittels n-Natronlauge in der Kälte ein Diacetylprodukt erhalten; denn die beiden N-Acetylgruppen sollten

21) Adams und Vorhees: Am. Soc. **44**, 1397.

in der Kälte gegen n-Natronlauge beständig sein [22]). Die Analyse des Verseifungsproduktes deutete aber auf ein Monoacetylprodukt hin. Man muß also Fall 2 annehmen: es werden zwei O-Acetyle und ein Acetyl der doppelt acetylierten primären Aminogruppe verseift. Gegen die Annahme einer solchen Aminogruppe ist nichts einzuwenden, wie die Arbeiten von Diepolder beweisen [23]). Dieser erhielt bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf o-Aminophenol ein Triacetylprodukt, bei dem zwei Acetyle am Stickstoff stehen. Man könnte nun noch annehmen, daß nur drei Acetylgruppen als solche im Molekül gebunden sind, und daß die vierte Gruppe als Essigsäure in Form eines essigsauren Salzes vorliegt. Dagegen spricht aber die Beständigkeit der Substanz gegen Wasser. Selbst nach längerem Kochen wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Läge ein essigsaures Salz vor, so müßte es unter diesen Bedingungen durch Hydrolyse verändert werden. Es scheint demnach Fall 2 die größte Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Setzt man das Methylbetain des Nitro-chinons nicht der stark reduzierenden Wirkung naszierenden Wasserstoffs aus, der aus Zinn und Salzsäure entwickelt wird, sondern versucht man eine Reduktion durch schweflige Säure zu erreichen, so zeigt es sich, daß diese sich nur auf die Chinongruppe beschränkt: die beiden CO-Gruppen gehen über in HOC=COH. Die Nitrogruppe bleibt als solche bestehen, so daß das Reaktionsprodukt ein Nitro-hydrochinon ist. Die Farbe schlägt bei der Reaktion von Rotgelb in Schwarzviolett um. Bei der Behandlung des Reduktionsproduktes mit Salpetersäure verschwindet die violette Farbe und es entsteht wieder das Nitro-chinon. Der Reaktionsmechanismus unterscheidet sich also auch beim Methylbetain des Nitro-chinons nicht von dem des Nitro-chinons der Brucinsulfonsäure I als solcher, der in den Arbeiten von H. Leuchs und K. Fricker dargelegt ist [24]).

Bei der Veresterung des Nitro-hydrochinons durch äthylalkoholische Salzsäure entstand auf Grund der gewählten Versuchsbedingungen ein Diäthylester. Sowohl das Nitro-hydrochinon der Brucinsulfonsäure I [25]) wie auch das Nitro-hydrochinon, das durch Reduktion des Kakothelins entsteht [26]), geben analoge Diester. Betrachtet man die Formel des Nitro-hydrochinon-betains, so ergibt

22) Hans Beyer: Diss. 1932, S. 9.
23) E. Diepolder: B. **44**, 2500 (1911).
24) H. Leuchs und K. Fricker: B. **55**, 1252 (1922).
25) H. Leuchs und K. Fricker: B. **55**, 1253 (1922).
26) H. Leuchs: B. **55**, 731 (1922).

sich nicht ohne weiteres eine Möglichkeit für die Veresterung zweier Gruppen. Als eine Möglichkeit kann man annehmen, daß eine Spaltung des Lactamringes eingetreten ist und daß die dadurch entstandene Carboxylgruppe verestert worden ist. Eine Veresterung der Sulfonsäuregruppe konnte bisher in keinem Falle beobachtet werden. Außerdem handelt es sich im vorliegenden Falle um ein Betain und es ist nicht anzunehmen, daß die an der Betainbildung beteiligten Gruppen bei ihrer Dipoleigenschaft einer Veresterung zugänglich sein sollten. Man muß also schon das Vorhandensein einer Isonitrogruppe annehmen, die ihrerseits verestert sein kann. Eine Stütze für diese Annahme liegt in der starken Färbung des Nitro-hydrochinons.

Führt man die Oxydation des Brucins und seiner Derivate an Stelle von Salpetersäure mit Chromsäure durch, so erhält man Produkte, bei denen der Benzolkern vollständig wegoxydiert ist. Im Jahre 1884 versuchte A. Hanßen als erster, durch diese Methode Einblick in das komplizierte Molekül des Brucins zu bekommen. Er erhielt durch Oxydation von Brucin in schwefelsaurer Lösung mittels Chromsäure eine Säure $C_{16}H_{20}O_4N_2$ [27]). Durch entsprechende Oxydation des Strychnins mit Chromsäure will er dieselbe Säure erhalten haben [28]). Jedoch sind die von ihm über seine Versuche veröffentlichten Angaben über Mengenverhältnisse, Temperaturen und Ausbeuten nur sehr mangelhaft bzw. allgemein gehalten. Daher gelang es auch Tafel nicht, bei der Wiederholung der Hanßenschen Versuche die erwähnte C_{16}-Säure zu erhalten [29]).

Beim Vomicin, einem Homologen des Strychnins, gelang H. Wieland und Mitarbeiter [30]) die Chromsäureoxydation überraschend gut. Sie trafen die bei der Oxydation von Brucin seiner Zeit von Hanßen angewandten Bedingungen wieder, so daß sie die erwähnte Hanßen-C_{16}-Säure fassen konnten. Außerdem gelang es, eine Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ [31]) zu isolieren, die heute in der Literatur unter der Bezeichnung Wieland-C_{17}-Säure zu finden ist. Im gleichen Jahre konnten H. Leuchs und F. Kröhnke durch oxydativen Abbau von Mono- und Diaminostrychnin mit Chromsäure gleichfalls die Säure $C_{17}H_{22}O_6N_2$ erhalten [32]). Damit hatten Strychnin und Brucin ein gleiches Abbauprodukt geliefert. Bei der Bromoxydation des Kakothelins gelangten H. Leuchs und A. Hoff-

27) A. Hanßen: B. **17,** 2849 (1884).
28) A. Hanßen: B. **18,** 1917 (1885).
29) J. Tafel: A. **301,** 297.
30) H. Wieland und G. Oertel: A. **469,** 213.
31) H. Wieland und W. Münster: A. **469,** 216.
32) H. Leuchs und F. Kröhnke: B. **62,** 2176 (1929).

mann [33]) zu einer Base $C_{17}H_{20}O_3N_2Br$, aus der durch Hydrolyse ein Körper $C_{17}H_{22}O_5N_2$ hervorging. Letzterer Körper, eine Aminosäure, ergab bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls die Wieland-C_{17}-Säure. Der genetische Zusammenhang der C_{16}- und der C_{17}-Säure ließ sich dadurch beweisen, daß letztere durch Chromsäure in die Hanßen-Säure übergeführt werden konnte [34]). Schon vorher war es H. Leuchs [35]) gelungen, die C_{17}-Säure mit Wasserstoffsuperoxyd in Barytlösung zur C_{16}-Säure abzubauen.

Entsprechende Oxydationsversuche an den Brucinsulfonsäuren führte Leuchs in Gemeinschaft mit G. Schlempp [36]) und A. Dornow [37]) durch. Sie erhielten aus den Brucinsulfonsäuren I, II und IV Oxydationsprodukte von der Formel $C_{16}H_{20}O_7N_2S$. Diese Körper stellten Isomere einer sulfonierten Hanßen-Säure dar.

Meine Aufgabe war es, das Verhalten des Methylbetains der Brucinsulfonsäure I bei der Oxydation mittels Chromsäure zu beobachten. Der Verlauf der Oxydation des Betains ging ganz analog dem der Brucinsulfonsäure I vor sich. Es entstand ein Methylbetain der sulfonierten Hanßen-Säure, das in Form gut ausgebildeter Kristalle vorlag.

Auch die Chromsäureoxydation des Amino-hydrochinon-perchlorats der Brucinsulfonsäure I ergab das gleiche Abbauprodukt wie die Sulfonsäure selbst. Die in Form von Prismen vorliegende sulfonierte Hanßen-Säure erwies sich durch ihre Drehung und Kristallform mit dem aus der Brucinsulfonsäure I erhaltenen Oxydationsprodukt identisch. Es war also auch in diesen beiden von mir bearbeiteten Fällen der aromatische Ring wegoxydiert, während die Sulfogruppe auch nach der Oxydation im Molekül noch enthalten war. Es liegt darin eine weitere Bestätigung der Annahme, daß die SO_3H-Gruppe nicht am Benzolkern gebunden sein kann.

33) H. Leuchs und A. Hoffmann: B. **62,** 2305 (1929).
34) H. Wieland und W. Münster: A. **480,** 39.
35) H. Leuchs: B. **63,** 1046 (1930).
36) H. Leuchs und G. Schlempp: B. **66,** 743 (1933).
37) H. Leuchs und A. Dornow: B. **66,** 1159 (1933).

Praktischer Teil.

Darstellung der Brucinsulfonsäure I $C_{23}H_{26}O_7N_2S$.

Brucin wurde in Gegenwart von Braunstein mit Schwefeldioxyd behandelt[37a]): 100 g Brucin wurden in 2,1 Liter Wasser von 70° bis 80° aufgeschlämmt. Alsdann wurde solange Schwefeldioxyd in die Flüssigkeit eingeleitet, bis sich das Brucin vollkommen gelöst hatte. Nach Zugabe von 158 g gefälltem Mangandioxyd wurde weiter Schwefeldioxyd eingeleitet, bis sich auch das Mangandioxyd fast vollständig gelöst hatte. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde auf 4—5° abgekühlt. Die ausgeschiedenen Sulfonsäuren und die Mangansalze wurden abgesaugt. Das Filtrat wurde eingeengt. Durch Abkühlung dieser Mutterlauge wurde ein zweites Kristallisat erhalten. Die vereinigten Kristallgemische wurden aus Wasser von 100° umkristallisiert. Nachdem die heiße Lösung filtriert worden war, fiel als erstes ein Gemisch der Brucinsulfonsäure I und der Brucinsulfonsäure II aus. Das Gemisch der Säuren I und II wurde nach den Angaben von G. Schlempp[38]) getrennt und die Isomeren gereinigt: die Sulfonsäuren wurden in einer Mischung von 40 Raumteilen Aceton und 8 Raumteilen Wasser unter Erwärmen gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisierte Brucinsulfonsäure I in glänzenden rechtwinkligen Tafeln aus. Ihr Wassergehalt betrug 20%. Die Drehung der Säure bei Lösung in 2 Äquivalenten 1/10n-Natronlauge ergab

$$[\alpha]_D^{20} = -230^0 \text{ bis } -240^0.$$

Nach Umlösen aus 12 Teilen heißem Wasser und Waschen mit Aceton wurde eine Säure erhalten, die nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 100° und unter 15 mm Druck praktisch wasserfrei war. Sie wurde in 2 Äquivalenten 1/10n-Natronlauge gelöst. Ihre Drehung betrug

$$[\alpha]_D^{20} = -240^0 \text{ bis } -244^0.$$

Methylierung der Brucinsulfonsäure I.

0,6 g Brucinsulfonsäure I (1 Millimol wasserfrei) wurden in 2 ccm (2 Äquivalente) Normalnatronlauge gelöst. Die Lösung wurde

37a) H. Leuchs und W. Geiger: B. **42,** 3071 (1909).
38) H. Leuchs und G. Schlempp: B. **66,** 1082 (1933).

nach Zugabe von Methylalkohol mit 1 ccm Methyljodid am Rückflußkühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht und darauf zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in heißem Wasser unter Zugabe von wenig Essigsäure gelöst. Beim Abkühlen erhielt man lange verfilzte Nadeln, die aus Wasser im Verhältnis 1:140 umkristallisiert wurden.

Beim Erhitzen auf 130° im Vakuum über Phosphorpentoxyd verlor die Substanz 15,0% Feuchtigkeit. Drehung in wäßriger Lösung im ½dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = -113{,}0^0 \ (\pm 4^0).$$

Bei einem zweiten Versuch wurde an Stelle von Methyljodid Dimethylsulfat als Methylierungsmittel angewandt. Auch dabei wurde wegen der besseren Umsetzung die Sulfonsäure in 2 Äquivalenten n-Natronlauge gelöst und Methylalkohol hinzugesetzt. Bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion wurde erhitzt; dann wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde wieder unter Zugabe von wenig Essigsäure mit heißem Wasser aufgenommen. Es fielen ebenfalls lange verfilzte Nadeln aus, die sich aus Wasser umkristallisieren ließen.

Verlust bei 130°/15 mm: 14,7%.

Drehung im Wasser im ½dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = -116{,}4^0 \ (\pm 4^0).$$

Analyse: $C_{24}H_{28}O_7N_2S + 2H_2O$ (524).

Ber.	C 54,96%	H 6,10%.
Gef.	C 55,09%	H 6,46%.

Chinon des Methylbetains $C_{22}H_{22}O_7N_2S + H_2O$.

0,4 g Methylierungsprodukt wurden mit 1,5 ccm 5-n Salpetersäure bei Zimmertemperatur verrieben. Nachdem Rotfärbung aufgetreten und eine schwache Gasentwicklung wahrzunehmen war, wurde das Gemisch auf 0° abgekühlt. Es fielen gelbrote Prismen aus, die kalt abgesaugt wurden. Ein Nachwaschen wurde unterlassen. Die auf Ton an der Luft getrocknete Substanz lag in einer Ausbeute von 0,28 g vor.

Aus dem Filtrat schieden sich nach und nach in geringer Ausbeute gelbliche Nadeln aus, die als Nitroderivat des erwarteten Chinons erkannt wurden.

Die zuerst erhaltenen gelbroten Prismen wurden mit Wasser behandelt. Sie lösten sich darin sofort mit blutroter Farbe. Bald

jedoch schieden sich rubinrote derbe Würfel ab. Der in Wasser sehr schwer lösliche Körper wurde auf Grund der Analysen als das Chinon des Methylbetains erkannt.

Analyse: $C_{22}H_{22}O_7N_2S+H_2O$ (476).
Verlust der bei 125°/15 mm getrockneten Substanz: 11,3%.
Ber. C 55,46% H 5,04%.
Gef. C 55,35% H 5,25%.
Ber. N 5,88%.
Gef. N 5,87%.

Das nicht ausgewaschene gelbe Zwischenprodukt dürfte analog [39]) einem Zwischenprodukt bei der Darstellung des Chinons der Brucinsulfonsäure I als ein Additionsprodukt der Salpetersäure und des analysierten Chinons anzusehen sein.

Reduktion des Chinons $C_{22}H_{22}O_7N_2S + H_2O$ zum Hydrochinon $C_{22}H_{24}O_7N_2S + H_2O$.

In eine Aufschlämmung von 0,5 g fein gepulvertem Chinon in 20 ccm Wasser wurde bei 20° unter häufigem Umschütteln Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die Lösung entfärbt war. Die aus der abgekühlten Lösung auskristallisierten langen feinen Nadeln wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 0,45 g. Zur Reinigung wurde das Hydrochinon aus heißem Wasser umkristallisiert. Durch Einengen der vereinigten Mutterlaugen erhielt man ein zweites Kristallisat.

Verlust der bei 125°/15 mm getrockneten Substanz: 4,7%.
Analyse: $C_{22}H_{24}O_7N_2S + H_2O$ (478).
Ber. C 55,23% H 5,44%.
Gef. C 55,10% H 5,58%.

Diacetyl-derivat $C_{26}H_{28}O_9N_2S + H_2O$ des Hydrochinons.

0,34 g Hydrochinon wurden unter Zugabe von 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 45 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Substanz ging allmählich vollständig in Lösung. Beim weiteren Erhitzen jedoch fielen farblose

39) Diss. K. Fricker 1922, S. 13, Berlin.

Prismen aus. Die Lösung wurde abgekühlt und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Sie wurden aus einem Gemisch von 4 Teilen Eisessig und 1 Teil 50%iger Essigsäure umkristallisiert.

Verlust der bei 100°/15 mm getrockneten Substanz: 3,75%.
Analyse: $C_{26}H_{28}O_9N_2S + H_2O$ (562).
Ber. C 55,52% H 5,34%.
Gef. C 55,37% H 5,55%.

Nitro-chinon $C_{22}H_{21}O_9N_3S + 2H_2O$ des Methyl-betains.

0,3 g Methylbetain wurden mit 1,5 ccm 5-n Salpetersäure versetzt und 5 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Aus der anfangs kirschroten Lösung schied sich alsbald das gelbrote Chinon ab, das schnell unter Entwicklung von nitrosen Gasen und Übergang in einen Nitrokörper gelb in Lösung ging. Die Lösung wurde mit 1,5 ccm Wasser verdünnt und in Eis abgekühlt. Es schieden sich gelbe lange Nadeln ab, die nach dem Absaugen mit Wasser und Alkohol gewaschen wurden. Die Ausbeute an lufttrockener Substanz betrug 0,28 g Nitro-chinon. Eine Reinigung der Substanz durch Umkristallisieren aus heißem Wasser oder organischen Mitteln konnte wegen der Schwer- bzw. Unlöslichkeit des Nitrochinons nicht erreicht werden. Die Reinigung gelang, wenn man die Substanz in stark verdünnter Sodalösung löste und mittels verdünnter Salzsäure wieder ausfällte.

Verlust bei 125° im Hochvakuum: 4,76%.
Analyse: $C_{22}H_{21}O_9N_3S + 2H_2O$ (539).
Ber. C 48,98% H 4,62%.
Gef. C 48,91% H 4,65%.

Reduktion des Nitro-chinons $C_{22}H_{21}O_9N_3S + 2H_2O$ zum Amino-hydrochinon $C_{22}H_{25}O_7N_3S$.

0,5 g fein gepulvertes Nitro-chinon wurden in 12-n Salzsäure bei Zimmertemperatur aufgeschlämmt. Zu der Aufschlämmung wurden einige Stücke granuliertes Zinn hinzugegeben. Nachdem die Entwicklung von Wasserstoff begonnen hatte, ging die gelbrote Farbe allmählich in Dunkelbraun über. Weitere Einwirkung von naszierendem Wasserstoff ergab eine violette Lösung, die nach schwacher Erwärmung klar und farblos wurde. Beim Abkühlen

schied sich das Reduktionsprodukt in Form eines Zinndoppelsalzes ab. Die Lösung wurde mit Wasser auf das Zwanzigfache verdünnt, wodurch das Doppelsalz in seine Komponenten gespalten wurde. Aus der nun nur noch schwach salzsauren Lösung wurde das Zinn mittels Schwefelwasserstoffs entfernt. Das Filtrat vom Zinnsulfid wurde im Vakuum zur Trockenheit eingedampft und der weiße Rückstand mit wenigen Kubikzentimetern 5-n Salzsäure aufgenommen. Auf Zusatz von 1 ccm 2-n Perchlorsäure fiel das Amino-hydrochinon als Perchlorat in Form feiner durchsichtiger Täfelchen in einer Ausbeute von 0,25 g aus. Zur Reinigung wurde das Salz aus der siebenfachen Menge mit Perchlorsäure angesäuerten Wassers umkristallisiert. Die Kristalle wurden mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Verlust der bei 125°/15 mm getrockneten Substanz: 9,6%.
Analyse: $C_{22}H_{25}O_7N_3S \cdot HClO_4$ (575).
Ber. C 45,91% H 4,53%.
Gef. C 45,81% H 4,73%.

Darstellung des Nitro-chinons $C_{21}H_{19}O_9N_3S + H_2O$ der Brucinsulfonsäure I.

Das Nitro-chinon wurde nach der von K. Fricker [40]) angegebenen Methode dargestellt. 4 g kristallwasserhaltige Säure wurden in 56 ccm 5-n Salpetersäure eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das zuerst unter Gasentwicklung abgeschiedene rote Chinon löste sich wieder, und die Farbe der Lösung hellte sich auf. Nach Verdünnen mit 56 ccm Wasser wurde abgekühlt. Die ausgefallenen orangefarbenen Prismen wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Reduktion des Nitro-chinons $C_{21}H_{19}O_9N_3S + H_2O$ zum Amino-hydrochinon $C_{21}H_{23}O_7N_3S$.

Das von demselben Verfasser [41]) angegebene Verfahren zur Reduktion des Nitro-chinons zum Amino-hydrochinon mittels Zinns und Salzsäure wurde nicht angewandt, da sich herausgestellt hatte, daß eine Reduktion auf katalytischem Wege einfacher zu einem reinen Produkt führt. 0,5 g Nitro-chinon wurden in 20 ccm 0,5-n

40) H. Leuchs und K. Fricker: B. **55**, 1249 (1922).
41) H. Leuchs und K. Fricker: B. **55**, 1251 (1922).

Natriumacetatlösung aufgeschlämmt. Nach Zugabe von 50 mg Platindioxyd als Katalysator wurde bis zur Entfärbung unter Wasserstoffdruck geschüttelt. Dabei ging die Farbe von Orange über Braun und Violett ins Farblose über. Bis zur Entfärbung wurden 8 Äquivalente Wasserstoff aufgenommen. Nach Zugabe von 20 ccm 0,5-n Salzsäure wurde vom Platin abfiltriert und aus der farblosen Lösung mittels Perchlorsäure das Perchlorat des Amino-hydrochinons isoliert. Das Perchlorat schied sich in glänzenden flachen Tafeln ab, die bei 100°/15 mm über Phosphorpentoxyd 14,7% Feuchtigkeit abgaben.

Analyse: $C_{21}H_{23}O_7N_3S \cdot HClO_4$ (561,5).
Ber. C 44,90% H 4,30%.
Gef. C 44,86% H 4,16%.

Bei einem anderen Versuch wurde das Amino-hydrochinon nicht als Perchlorat gefällt, sondern die salzsaure Lösung wurde — wie in der Literatur angegeben [41]) — mit einer größeren Menge Alkohol versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstab fielen farblose sechsseitige Tafeln aus, die abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Im Vakuum bei 100° erreichten sie schnell Gewichtskonstanz; sie gaben 14,7% Feuchtigkeit ab. Wurde die Temperatur auf 120° bzw. 135° erhöht, so ließ sich erst nach vielmalig wiederholtem Erhitzen Gewichtskonstanz erzielen; die Gewichtsabnahme betrug dann im ganzen 15,5%. Immerhin gingen die Abweichungen in den Analysenresultaten weit über die zulässigen Fehlergrenzen hinaus. Der Körper wurde unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure aus Wasser umkristallisiert. Eine Äthoxylbestimmung nach Vieböck [42]) von dem umkristallisierten Körper ergab das völlige Fehlen von Äthoxylgruppen.

Acetylierung des Amino-hydrochinon-perchlorats.

0,9 g (1,5 Millimol) Perchlorat wurden mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 15 ccm Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Es trat zuerst vollständige Lösung ein; später schieden sich weiße Kristalle ab. Nach Absaugen wurde der Körper zur Entfernung des Natriumacetats und des überschüssigen Anhydrids mit Wasser aufgekocht. Das in Wasser unlösliche Acetylprodukt wurde abfiltriert. Die Ausbeute betrug 0,62 g.

42) Vieböck und Schwappach: B. **63,** 2818 (1930).

Die Substanz war unlöslich in Wasser, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Alkohol; sie löste sich sehr leicht in 50%iger Essigsäure. Zur Reinigung wurde die Substanz in einer Mischung von 2 Teilen Eisessig und 1 Teil 50%iger Essigsäure gelöst. Durch mehrmaligen Zusatz von Alkohol und wiederholtes Kochen konnte die Tetra-acetylverbindung in feinen verfilzten Nadeln erhalten werden.

Analyse: $C_{29}H_{31}O_{11}N_3S$ (629).

Ber.	C 55,30%	H 4,93%.
Gef.	C 55,03%	H 5,08%.
Ber.	N 6,68%.	
Gef.	N 6,64%.	

Verlust der Substanz bei 95°/15 mm : 14,9%. Ein Perchlorat der Tetracetylverbindung war nicht zu erhalten.

Verseifung des Tetracetylderivates $C_{29}H_{31}O_{11}N_3S$. Mono-acetyl-Produkt des Amino-hydrochinons $C_{23}H_{25}O_8N_3S$.

Zu 0,62 g lufttrockner Substanz wurden in Wasserstoffatmosphäre 5 ccm 1-n Natronlauge hinzugegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach Beendigung der Verseifung wurden durch einen Tropftrichter — um den Zutritt von Sauerstoff zu vermeiden — 5 ccm 1-n Salzsäure hinzugegeben. Es schieden sich alsbald farblose Kristalle ab, die als Quader erkannt wurden. Der abfiltrierte Körper lag in einer Ausbeute von 0,48 g vor. Zur Reinigung wurde 0,1 g aus 65 ccm Wasser umkristallisiert. Nachdem der Körper in Lösung gegangen war, wurden einige Tropfen schwefliger Säure hinzugegeben. Das ausgefallene Produkt wurde auf Grund der Analysenresultate als Mono-acetyl-derivat erkannt.

Gewichtsverlust der bei 120°/15 mm getrockneten Substanz: 6,5%.

Analyse: $C_{23}H_{25}O_8N_3S$ (503).

Ber.	C 54,87%	H 4,97%	N 8,35%	S 6,36%.
Gef.	C 54,79%	H 5,09%	N 8,48%	S 6,10%.

Reduktion des Nitro-chinon-methylbetains zum Nitro-hydrochinon.

0,5 g Nitro-chinon des Methylbetains wurden fein pulverisiert und in 25 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die Flüssigkeit wurde zum

Sieden erhitzt und dabei längere Zeit Schwefeldioxyd eingeleitet. Aus der violetten Lösung schieden sich über Nacht violette Kristalle ab, die in kaltem und in heißem Wasser schwer löslich waren. 0,2 g der ausgefallenen Menge wurden zur Reinigung in 2,5 ccm 12-n Salzsäure gelöst und durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgeschieden. Der Körper fiel mit violetter Farbe in Form zugespitzter Prismen aus.

Verlust der bei 120° im Hochvakuum getrockneten Substanz: 10,0%.

Analyse: $C_{22}H_{23}O_9N_3S + H_2O$ (523).

Ber. C 50,47% H 4,78%.
Gef. C 49,88% H 4,83%.

Da aus salzsaurer Lösung umgefällt worden war, enthielt die Substanz noch Chlorwasserstoff, der durch Erhitzen nicht völlig wieder entfernt werden konnte.

Diäthylester $C_{26}H_{31}O_9N_3S + 2H_2O$ des Nitrohydrochinons.

0,5 g fein pulverisiertes Nitro-hydrochinon wurden mit 250 ccm bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigtem absoluten Alkohol eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung wurde auf ungefähr 25 ccm eingedampft und 75 ccm absoluter Alkohol hinzugegeben. Nach längerem Stehen schieden sich schwarzviolette Kristalle in Form derber Würfel ab. Die abgesaugte Substanz wurde mit absolutem Alkohol nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Verlust der bei 100°/15 mm getrockneten Substanz: 9,02%.

Analyse: $C_{26}H_{31}O_9N_3S + 2H_2O$ (597).

Ber. C 52,26% H 5,86%.
Gef. C 52,44% H 5,92%.

Oxydation des Methylbetains der Brucinsulfonsäure I $C_{24}H_{28}O_7N_2S + 2H_2O$ mittels Chromsäure.

615 mg lufttrockenes Methylbetain (1 Millimol wasserfrei) wurden in 13 ccm 3,6-n Schwefelsäure gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden 2,2 ccm 6-n Chromsäurelösung (12 Äquivalente) hinzugegeben. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade auf 50° erwärmt. Nachdem die Chromsäure vollkommen reduziert war, wur-

den im Verlauf von 9 Stunden bei immer gleichbleibender Temperatur von 40—50° nacheinander noch 1,0 + 1,0 + 0,9 ccm Chromsäure hinzugegeben, so daß insgesamt 5,1 ccm 6-n Chromsäure (31 Äquivalente) verbraucht wurden. Nachdem ein Stillstand in der Oxydation eingetreten war (Prüfung mittels Jodkaliumstärkepapiers), wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und mit 10 ccm 13-n Ammoniaklösung versetzt. Es wurde ein Überschuß an Ammoniak genommen, um die erwarteten Säuren in Form ihrer Ammoniumsalze leichter in Lösung halten zu können. Chrom und Schwefelsäure wurden durch eine heiße wäßrige Lösung von 7,5 g Baryt abgeschieden. Der Niederschlag wurde heiß filtriert und mit heißem ammoniakhaltigen Wasser zur Entfernung organischer Reste wiederholt ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit überschüssigem Baryt zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und von neuem eingedampft. Dies wurde so oft wiederholt, bis kein Ammoniak mehr nachzuweisen war. Darauf wurde das gesamte Barium mit 2-n Schwefelsäure genau ausgefüllt und das Sulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft. Es blieb ein sirupähnlicher Rückstand, aus dem sich nach Zusatz von etwas Wasser farblose Kristalle von einheitlicher Struktur abschieden.

Verlust bei 150°/15 mm: 2,9%.
Analyse: $C_{17}H_{22}O_7N_2S + \frac{1}{2}H_2O$ (407).
Ber. C 50,12% H 5,65%.
Gef. C 50,44% H 5,96%.
Drehung in Wasser im ½dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = -116{,}7^0 \ (\pm 4^0).$$

Oxydation des Amino-hydrochinons der Brucinsulfonsäure I mittels Chromsäure.

1,1 g (2 Millimol) lufttrocknes Amino-hydrochinon-perchlorat wurden in einer Mischung von 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 100 Teilen Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst. Die Temperatur wurde hierbei — wie überhaupt während der ganzen Dauer der Oxydation — auf 40—50° gehalten. Zu der farblosen Lösung wurden zunächst 2 ccm 6-n Chromsäurelösung (6 Äquivalente) hinzugegeben. Die dunkelrote Farbe der Chromsäure schlug alsbald in das Grün der Chromsalze um. In Abständen wurden sodann 0,66 ccm und 3,33 ccm 6-n Chromsäurelösung hinzugefügt. Hierbei konnte jedesmal durch Prüfen mit Jodkaliumstärke-

papier festgestellt werden, ob die entsprechende Menge Oxydationsmittel restlos verbraucht war. Zum Schluß wurden noch 4 ccm Chromsäurelösung hinzugegeben, so daß sich in der Lösung insgesamt 30 Äquivalente Chromsäure befanden. Nach 44 Stunden wurde der Versuch abgebrochen. Durch Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier konnte festgestellt werden, daß sich noch unverbrauchtes Oxydationsmittel in der Lösung befand. Die Reaktion mußte also bei einem Verbrauch von weniger als 30 Äquivalenten Chromsäure zum Stillstand gekommen sein. Es wurden nun 10 ccm 13-n Ammoniaklösung hinzugegeben, um die entstandenen Produkte in Form ihrer Ammoniumsalze besser in Lösung halten zu können. Das Chrom und die Schwefelsäure wurden durch eine heiße wäßrige Lösung von 18 g Baryt als Chromhydroxyd bzw. Bariumsulfat abgeschieden. Der Niederschlag wurde heiß abfiltriert und sorgfältig mit heißem ammoniakhaltigen Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks wurde das Filtrat nach Zugabe von festem Baryt im Vakuum eingedampft, bis kein Ammoniak im Destillat mehr nachzuweisen war. Das Barium wurde mit 2-n Schwefelsäure genau ausgefällt. Nach Entfernen des Bariumsulfats wurde das Filtrat im Vakuum eingeengt. Es schieden sich 0,22 g farblose Prismen ab, die aus Wasser umkristallisiert wurden.

Verlust der Substanz bei 100°/15 mm: 7,8%.

Drehung der in 2 Äquivalenten 0,1-n Natronlauge gelösten Substanz im ½dm-Rohr:

$$[\alpha]_D^{20} = -186{,}6^0 \ (\pm 4^0).$$

Zum Vergleich mögen hier die von G. Schlempp [43]) bei der Chromsäureoxydation der Brucinsulfonsäure I erhaltene Säure $C_{16}H_{20}O_7N_2S$ sowie ihre Drehung angeführt werden: in einer Reihe von drei Versuchen wurde die Drehung der erhaltenen C_{16}-Säuren in einem ½dm-Rohr wie folgt ermittelt:

1. $[\alpha]_D^{20} = -189{,}8^0/d \ (\pm 4^0).$
2. $[\alpha]_D^{20} = -186{,}5^0/d \ (\pm 4^0).$
3. $[\alpha]_D^{20} = -183{,}4^0/d \ (\pm 4^0).$

43) Diss. Schlempp 1934, Berlin.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Leuchs, danke ich aufrichtig für die wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Lebenslauf.

Am 23. März 1904 wurde ich, Konrad Hoheisel, als Sohn des im August 1936 verstorbenen Architekten Julius Hoheisel und seiner Ehefrau Martha geb. Rühle in Berlin geboren. Von Michaelis 1910 ab besuchte ich das Andreas-Realgymnasium zu Berlin, das ich nach bestandener Reifeprüfung im Herbst 1922 verließ.

Im Wintersemester 1922/23 wurde ich an der Berliner Universität immatrikuliert. Mit Ausnahme des Sommersemesters 1925, das ich in Freiburg i. Br. zubrachte, lag ich meinen Studien in Berlin ob. Ich widmete mich dem Studium der Chemie und der Physik. Außerdem beschäftigte ich mich mit den Grundlagen der Mathematik. Am 3. Mai 1930 bestand ich am Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule in Berlin das erste, am 9. April 1932 das zweite chemische Verbandsexamen. Am 24. Juli 1933 legte ich das physikalisch-chemische Verbandsexamen ab. Im November 1933 begann ich sodann unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Leuchs mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit, die ich im März 1935 abschließen konnte.

Ich besuchte die Übungen und Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Becker, Bodendorf, Bodenstein, H. O. L. Fischer, Fock, Freundlich, Großmann, Günther, Hahn, Houben, Kock, Koppel, Leuchs, Heinrich Maier, Markwald, G. Meyer, Paneth, P. Pringsheim, Riesenfeld, Schlenk, E. Schmidt, Schroeter, R. G. Schulze, Szegö, Thoms, Tiede, Wieland, L. Wolf.